

29.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-376935
[ST. 10/C]: [JP2002-376935]

REC'D 17 OCT 2003

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s): 旭有機材工業株式会社

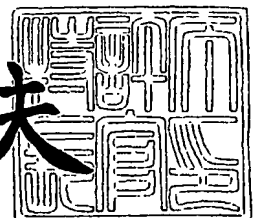
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2003年10月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 14-A-21

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/00

【発明の名称】 クレゾールノボラック樹脂の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 稲富 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 竹原 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000117102

【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 クレゾールノボラック樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタクレゾールおよびパラクレゾールとアルデヒド類とを、メタクレゾールおよびパラクレゾールの合計量 100 質量部に対し 5 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とするクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 2】 反応補助溶媒が、アルコール類、多価アルコール系エーテル、環状エーテル類、多価アルコール系エステル、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はクレゾールノボラック樹脂の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、メタクレゾールおよびパラクレゾールとアルデヒド類とをリン酸類と反応補助溶媒の存在下で反応させるクレゾールノボラック樹脂の製造方法である。

【0002】

【従来の技術】

ポジ型フォトレジストは、アルカリ可溶性のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物等の感光剤から構成されており、LCD、半導体および感光性平版印刷板等の製造工程において広範囲で用いられている。近年、LCDや半導体の高集積化に伴い、より高精度な微細パターンを形成する必要があるため、ポジ型フォトレジストに対しても特に耐熱性を向上する要求がますます高くなっている。一般にポジ型フォトレジストのベース樹脂としては、メタクレゾールとパラクレゾール及びホルムアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させたクレゾールノボラック樹脂が使用されており、このような性能向上のために種々の改良がなされてきたが、軟化点の向上には限界があり、まだ十分なものが得られていないのが現状で

ある。

【0003】

一方、LCDの製造においては、特に現像液処理後のポストベーク工程で、ポジ型フォトリソ中のクレゾールダイマーの昇華物が引き起こすラインの汚染と製品の歩留り低下が問題となっている。そこで、このような問題を克服するために、クレゾールノボラック樹脂中のクレゾールダイマーの低減が強く望まれており、種々の改良が試みられている。

【0004】

クレゾールノボラック樹脂においてクレゾールダイマーを低減する方法としては、分別法がある（特許文献1）。しかしながら、これらの手法をクレゾールノボラック樹脂に対して用いると、確かにクレゾールダイマーを除去することが可能であるが、工程が複雑であり、しかも収率が低下するという問題点があった。その他にも水蒸気蒸留法あるいは薄膜蒸留法などが知られているが同様の問題があり、低コストで効率良くクレゾールダイマーを低減する方法が求められてきた。

【0005】

こうしたことから、クレゾールダイマーが少なく高軟化点を有するクレゾールノボラック樹脂を効率良く製造する方法が望まれていた。

【0006】

【特許文献1】

特開平2-60915号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、クレゾールダイマーが少なく、高軟化点を有するクレゾールノボラック樹脂を高収率で得ることができるクレゾールノボラック樹脂の製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、リン酸類及び特

定の有機溶媒の存在下に、不均一系でメタクレゾールおよびパラクレゾールとアルデヒド類とを縮合反応させることにより、クレゾールダイマーが少なく、高軟化点を有するクレゾールノボラック樹脂を高収率で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、メタクレゾールおよびパラクレゾールとアルデヒド類とを、メタクレゾールおよびパラクレゾールの合計量 100 質量部に対し 5 質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させる工程を有することを特徴とするクレゾールノボラック樹脂の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明においては、クレゾールとしてメタクレゾール (mC) およびパラクレゾール (pC) を併用する。このメタクレゾールとパラクレゾールの配合比 (mC/pC) は特に限定されないが、より高軟化点の付与を目的とした樹脂の高分子量化が望まれる場合、あるいはフォトレジスト用アルカリ現像液への溶解性が高いものが望まれる場合には、99/1~50/50であることが好ましく、より好ましくは99/1~80/20である。

【0011】

また、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、サリチルアルデヒド等が挙げられ、いずれも上記の例示に限定はされず、またそれぞれ、単独で又は2種類以上を併用してもよい。

【0012】

クレゾール (C) とアルデヒド類 (F) との配合比 (F/C) は、モル基準で、好ましくは0.7以上、より好ましくは0.8~3.0、さらに好ましくは0.9~1.0である。配合比が0.7未満では、クレゾールモノマー及びクレゾールダイマー、とりわけクレゾールダイマーの低減が難しくなる可能性があり、逆に3.0を超えると未反応のアルデヒド類が増加して生産効率が低下する可能

性がある。

【0013】

反応触媒として用いられるリン酸類は、クレゾールとアルデヒド類との相分離反応（不均一系反応）の場を形成する重要な役割を果たすものであり、このようなリン酸類の例としては、例えばメタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸、無水リン酸及びこれらの混合物などが挙げられるが、低コストで入手し易いオルトリン酸水溶液、例えば75質量％リン酸、89質量％リン酸等が一般的に用いられる。

【0014】

リン酸類の配合量は、メタクレゾールとパラクレゾールの合計量100質量部に対して5質量部以上であり、また、その上限量は特に制限されるものではないが、反応容積効率、安全性、相分離効果などを勘案すると、好ましくは20～100質量部、より好ましくは50～100質量部である。配合量が5質量部未満では、高分子量成分の生成が促進される一方で、クレゾールモノマー及びクレゾールダイマー、とりわけクレゾールダイマーが低減せず、好ましくない。

【0015】

反応補助溶媒としての非反応性含酸素有機溶媒は、相分離反応の促進に極めて重要な役割を果たす。反応補助溶媒としては、アルコール類、多価アルコール系エーテル、環状エーテル類、多価アルコール系エステル、ケトン類、スルホキシド類からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0016】

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の一価アルコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコールが挙げられる。

【0017】

多価アルコール系エーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチル

エーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル類が挙げられる。

【0018】

環状エーテル類としては、例えば、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等が挙げられ、多価アルコール系エステルとしては、例えば、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル類等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

【0019】

これらの中でも、エチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、1, 4-ジオキサンなどが特に好ましい。

【0020】

反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有し、かつ反応時に液体を呈するものであれば固体でも使用することができるし、またそれぞれを単独で又は2種類以上を併用してもよい。反応補助溶媒の配合量としては、クレゾール100質量部に対して20～1000質量部であり、好ましくは50～500質量部である。配合量が20質量部未満では溶媒添加効果が認められない可能性があり、また1000質量部を超えると反応速度及び容積効率の点から生産性が低下する可能性がある。さらに、反応補助溶媒は原料と共に一括して仕込む方法、一部（あるいは全部）を反応の進行と共に分割して加えていく方法など、目的に適した方法を採用してよい。

【0021】

本発明により、好ましくは以下のようにして、クレゾールノボラック樹脂が製造される。まず上述したクレゾールとアルデヒド類とを、リン酸類及び反応補助溶媒の存在下に攪拌混合しながら相分離反応を進めて縮合物を合成する。この際

、相分離効果の観点から、反応を始める前にあらかじめ系内の水分量を30質量%以下、好ましくは20質量%以下にしておくことが好ましい。反応終了後は、非水溶性有機溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を添加混合して縮合物を溶解したのち、静置して有機層（非水溶性有機溶媒、縮合物を含む）と水層（反応補助溶媒、リン酸類を含む）に分離させる。次に、水層は系外に除去した後、リン酸類及び反応補助溶媒を回収し、一方、有機層は湯水洗及び／又は中和した後、減圧蒸留により非水溶性有機溶媒を除去すればクレゾールノボラック樹脂を得ることができる。

【0022】

反応温度としては、反応効率及び相分離効果の観点から、一般に70℃以上の温度が採用されるが、好ましくは80℃以上であり、より好ましくは還流温度である。反応時間は、反応温度、リン酸類の配合量、反応系の含水量、生成物の縮合状況などを考慮しながら決定されるが一般的には1～50時間程度である。

【0023】

本発明によれば、クレゾールモノマー及びクレゾールダイマーの反応効率を著しく向上させることが可能となり、その結果、最終生成物中のクレゾールダイマーを10%未満、好ましくは5%未満と大幅に低減することができる。それと同時に、高分子量化が可能となり、その結果、好ましくは150℃以上、より好ましくは170℃以上という高軟化点も付与できる。したがって、フォトレジスト用として有用な、高軟化点でクレゾールダイマー含有量の少ないクレゾールノボラック樹脂を高収率で製造することができる。

【0024】

〔作用〕

本発明方法によって、従来製法よりクレゾールダイマーが少なく、高軟化点を示すクレゾールノボラック樹脂が高収率で得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。有機相（主にクレゾール）と水相（主にリン酸類、アルデヒド類及び反応補助溶媒）との相分離反応において、反応補助溶媒の溶解助長作用により水相に溶解したクレゾール及びクレゾールダイマーは、リン酸類の触媒作用のもとアルデヒド類と速やかに反応するためクレゾールモノマー及び

クレゾールダイマーから優先的に低減しながら徐々に高分子量化が進行するものと思われる。その結果、クレゾールモノマー及びクレゾールダイマー、とりわけクレゾールダイマーの少ないクレゾールノボラック樹脂を高収率で得ることができるものと推察される。

【0025】

【実施例】

本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、「g」及び「%」はすべて「質量基準」を意味する。また、得られた樹脂の特性は下記の試験法により測定した。

【0026】

(1) 重量平均分子量 (M_w)

東ソー株式会社製ゲル濾過クロマトグラフ 8020 シリーズビルドアップシステム (カラム: G2000H_{XL} + G4000H_{XL}、検出器: UV254 nm、キャリア: テトラヒドロフラン 1 ml/min、カラム温度 38℃) の測定により、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) を求めた。

【0027】

(2) クレゾールモノマー及びクレゾールダイマーの含有量 (%)

分子量分布の全面積に対するクレゾールモノマーおよびクレゾールダイマーの面積を百分率で表示する面積法によって測定し含有量とした。

【0028】

(3) 軟化点 (°C)

JIS-K6910に記載された環球法に準拠し、株式会社メイテック製 環球式自動軟化点測定装置 ASP-MGK2 を使用して測定した。

【0029】

(4) アルカリ溶解速度 ($\text{\AA}/s$)

クレゾールノボラック樹脂をエチルセロソルブアセテートに溶解させた後、その溶液をシリコンウエハーに回転塗布機を用いて塗布、プリバークし、膜厚約 15000 \AA のノボラック樹脂膜を形成した。これを 23℃ のアルカリ現像液 (2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) に浸漬させ、塗膜

のなくなる時間を測定し、1秒当りに溶解される膜厚 ($\text{\AA}/\text{s}$) を求めてこれをアルカリ溶解速度とした。

【0030】

<実施例 1>

温度計、攪拌装置、還流冷却器を備えた反応容器内に、メタクレゾール (mC) を 90.0 g、パラクレゾール (pC) を 10.0 g、37%ホルマリン (F) を 69.8 g ($F/C=0.93$)、89%リン酸を 60.0 g (53.4% / C)、エチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルセロソルブ) を 50 g (50% / C) を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態 (二相混合物) のもとで、徐々に還流温度まで昇温し、さらに同温度で 15 時間縮合反応を行ってから反応を停止した。

【0031】

次いで攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して縮合物を溶解させた後、攪拌を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層 (上層) とリン酸水溶液層 (下層) に分離させた。次いで、リン酸水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除去した後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトン完全に除去してクレゾールノボラック樹脂 106 g (収率 106% / C) を得た。なお、樹脂の収率はクレゾールの仕込み量 (質量基準) に対する百分率で表示した。

【0032】

また、得られた樹脂については冒頭記述の試験法により、各特性を測定した。それらの結果を表 1 に示す。また、得られた樹脂の GPC チャートを図 1 に示す。

【0033】

<実施例 2～6>

反応条件を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にしてクレゾールノボラック樹脂を得、同様の測定を行った。これらの結果を表 1 に示す。なお、表 1 中の「N. D.」は、検出されなかったことを意味する。

【0034】

<比較例 1>

実施例 1 と同様の反応容器内に、メタクレゾール (mC) を 80.0 g、パラクレゾール (pC) を 20.0 g、37%ホルマリン (F) を 60.1 g (F/C=0.80)、蔞酸二水和物を 0.2 g (0.2%/C) を仕込んだ後、徐々に還流温度まで昇温して同温度で 6 時間縮合反応を行った。次いで常圧脱水、引き続き減圧脱水してクレゾールノボラック樹脂 88 g (収率 88%/C) を得た。得られた樹脂については前記の試験法に基き同様の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0035】

<比較例 2>

反応条件を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に反応させたが、反応開始 8 時間後にゲル状樹脂分が発生し、このまま反応を継続すると完全にゲル化すると思われたため、反応を停止した。

【0036】

【表 1】

			実施例						比較例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
反 応 条 件	原 料	メタクレゾール(部)	90	80	80	80	60	40	80	80
		パラクレゾール(部)	10	20	20	20	40	60	20	20
		37%ホルマリン(部)	69.8	67.6	60.1	—	—	—	60.1	—
		92%パラホルム(部)	—	—	—	27.2	27.2	27.2	—	27.2
		F/C	0.93	0.90	0.80	0.90	0.90	0.90	0.80	0.80
	触 媒	89質量%リン酸(部)	60	60	60	11.5	60	60	—	1.1
		蔞酸二水和物(部)	—	—	—	—	—	—	0.2	—
		触媒量(%/C)	53.4	53.4	53.4	10.2	53.4	53.4	0.2	1.0
	補 助 溶 媒	種	BC	EG	BC	1,4-Diox	BC/EG	1,4-Diox	—	1,4-Diox
		量(%/C)	50	100	100	100	50/50	100	—	200
樹 脂 の 特 性	縮合時間(h)		15	18	18	6	8	7	6	8
	重量平均分子量(Mw)		10762	3966	1490	8044	3522	2145	3497	—
	クレゾールモノマー(%)		0.68	0.69	0.49	0.46	0.23	N.D.	0.55	—
	クレゾールダイマー(%)		4.24	3.28	8.47	4.86	7.49	5.62	9.95	—
	収率(%/C)		106	106	107	108	105	110	88	—
	軟化点(°C)		176	151	132	167	148	140	136	—
	アルカリ溶解速度(Å/s)		574	1083	4037	382	511	10以下	1962	—

BC=エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ); EG=エチレングリコール; 1,4-Diox=1,4-ジオキサン

【0037】

【発明の効果】

本発明は、以上の説明から明かなように、次のような諸効果を提供することができる。

【0038】

(1) 反応補助溶媒及びリン酸類を用いる相分離反応を採用することにより、高軟化点を有しクレゾールダイマーが少ないクレゾールノボラック樹脂を高収率で製造することができるため、生産コストを低減できる。

【0039】

(2) 本発明の製造方法によって得られるクレゾールノボラック樹脂は、高軟化点を有するため、フォトレジストの耐熱性の向上を図ることができ、LCDや半導体のさらなる高集積化及び高精度化が可能となる。また、従来の反応によるクレゾールノボラック樹脂に比べてクレゾールダイマーが大幅に低減されているため、LCD等の製造工程における生産ラインの汚染を低減することができ、ラインの清掃等に伴う生産性の低下を防止することができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

実施例1で得られたクレゾールノボラック樹脂のGPCチャートである。

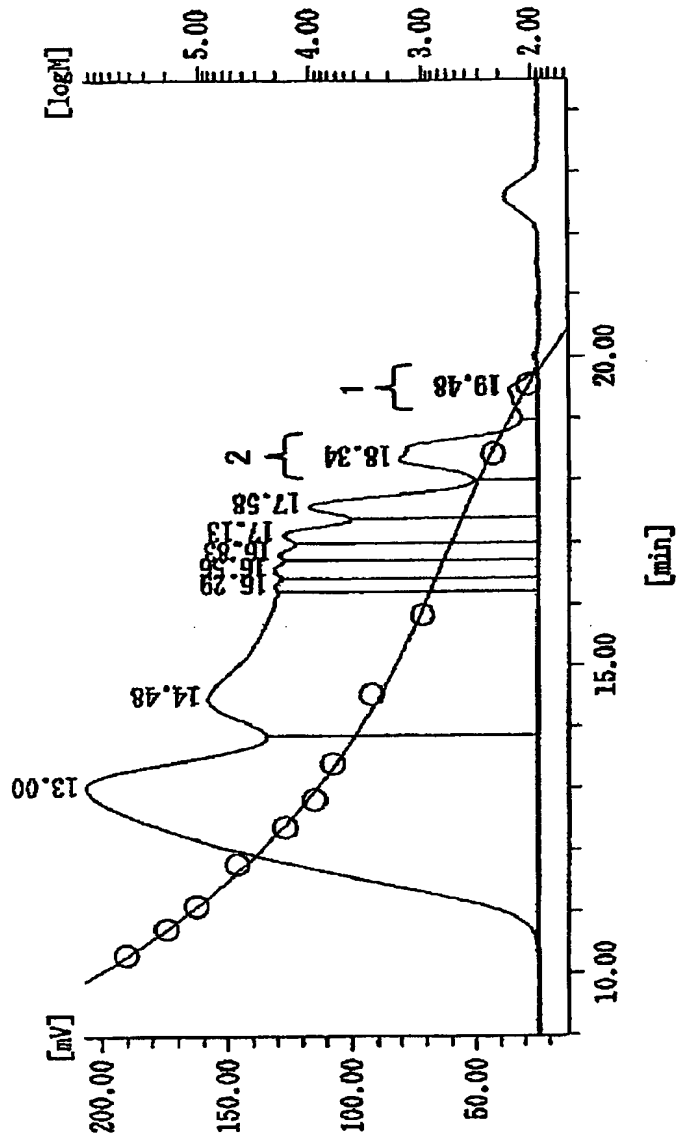
【符号の説明】

- 1 クレゾールモノマー
- 2 クレゾールダイマー

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クレゾールダイマーが少なく、高軟化点を有するクレゾールノボラック樹脂を高収率で得ることができるクレゾールノボラック樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 メタクレゾールおよびパラクレゾールとアルデヒド類とを、メタクレゾールおよびパラクレゾールの合計量100質量部に対し5質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性の含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させる工程を有するクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 7 6 9 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 1 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.